

Peran Ligan Organik terhadap Pembentukan Oksida Besi di Tanah Sulfat Masam

The Role of Organic Ligands on the Formation of Iron Oxides in Acid Sulphate Soil

¹Wahida Annisa dan ²Eko Hanudin

¹Peneliti Badan Litbang Pertanian di Balai Penelitian Pertanian Lahan Rawa, Jl. Kebun Karet, Loktatab Utara, Banjarbaru 70712, Kalimantan Selatan

²Fakultas Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Bulak Sumur, Yogyakarta

Diterima 15 Januari 2013; Disetujui dimuat 18 Juni 2013

Abstrak. Besi oksida dalam tanah terdiri atas goetit (α -FeOOH) berwarna kuning/coklat, hematit (α -Fe₂O₃) berwarna merah, lepidokrosit (γ -FeOOH) berwarna kuning, maghemit (γ -Fe₂O₃), magnetit (Fe₃O₄) berwarna hitam dan ferrihidrit (5Fe₂O₃·9H₂O atau Fe₅HO₈·4H₂O) mempunyai tingkat reaktivitas yang berbeda-beda terhadap ion-ion dalam tanah yang dipengaruhi oleh muatan negatif dan positif dari permukaan besi oksida tersebut. Tanah sulfat masam merupakan salah satu jenis tanah di lahan rawa yang memiliki kandungan bahan sulfidik (pirit) cukup tinggi. Oksidasi senyawa pirit di tanah sulfat masam selain memasamkan tanah akan menghasilkan besi (III) koloidal yang kelamaan akan membentuk besi oksida goetit. Keberadaan ligan organik dalam tanah memiliki peranan yang cukup penting terhadap kristalisasi besi oksida dalam tanah. Semakin besar rasio ligan/Fe(II) dalam tanah maka kristalisasi besi oksida semakin terhambat. Pada tanah masam kehadiran ligan sitrat mempengaruhi terhadap sifat permukaan oksida Fe. Keberadaan asam organik yang merupakan ligan organik akan memberikan dampak terhadap pembentukan goetit dan hematit dari ferrihidrite.

Kata kunci : Besi oksida / Ligan organik / Fosfat / Tanah sulfat masam

Abstract. Iron oxides in the soil consisted of goethite (α -FeOOH) with yellow or brown colour, hemathite (α -Fe₂O₃) with red, lepidocrocite (γ -FeOOH) with yellow, maghemite (γ -Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄) with black and feryhidrite (5Fe₂O₃·9H₂O or Fe₅HO₈·4H₂O) have different levels of reactivity against different ions in the soil which is influenced by positive and negative charge of the surface of the iron oxide. Acid sulphate soil is one of the soils in wetlands that contain higher sulfidic materials (pyrite). Pyrite oxidation in acid sulphate soil is not only increasing acidity but also producing iron (III) colloidal, which over time will form the iron oxide goethite. The presence of organic ligands in soils has an important role to the crystallization of iron oxides in the soil. The greater the ratio of ligand/Fe (II) in the soil greatly inhibited the crystallization of iron oxide. The presence of citrate ligands in acid soils affects the surface properties of Fe oxides. The presence of organic acid as an organic ligand will affect the formation of goethite and hemathite from ferryhidrite.

Keywords : Iron oxide / Organic ligand / Phosphate / Acid suphate soil

PENDAHULUAN

Besi oksida merupakan metal oksida yang banyak melimpah di dalam tanah yang dibentuk oleh protonasi dan pelepasan Fe yang keluar dari mineral primer atau sekunder karena proses oksidasi. Pada kondisi aerobik, besi oksida dan hidroksida sangat stabil tetapi dalam kondisi anaerob pada kondisi nilai potensial redoks rendah menjadi mudah larut melalui proses protolisis maupun reduksi. Besi oksida ini memiliki kemampuan membentuk kompleks logam-organik dimana kation logam akan terikat oleh kelompok gugus fungsional seperti -COOH, =CO, -OH, -OCH₃, -NH₂, -SH, dan sifatnya sangat stabil yang disebut khelat.

Di dalam tanah, besi oksida dapat dibedakan berdasarkan struktur kristal dan sifat lainnya (warna, kelarutan dan perilaku termal). Unit dasar dari oksida besi adalah Fe(O,OH)₆ oktahedron dan perbedaan antar besi oksida terletak pada susunan oktahedronnya. Besi oksida meliputi: goetit (α -FeOOH) berwarna kuning/coklat, hematit (α -Fe₂O₃) berwarna merah, lepidocrocite (γ -FeOOH) berwarna kuning, maghemite (γ -Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄) berwarna hitam dan ferrihidrit (5Fe₂O₃·9H₂O atau Fe₅HO₈·4H₂O). Reaktivitas jerapan besi oksida terhadap ion-ion dalam tanah dipengaruhi oleh muatan positif dan negatif dari permukaan besi oksida (Bohn 2003). Adapun prinsip dari adsorpsi ion oleh oksida besi adalah ikatan binuklear yang kuat di permukaan oksida besi. Sifat

permukaan oksida Fe yang meliputi: wilayah permukaan spesifik (*specific surface area*), muatan permukaan (*surface charge*), porositas permukaan (*surface porosity*) dan permukaan geometry (*surface geometry*) (Liu 1999). Mekanisme serapan anion (contohnya fosfat) oleh oksida besi yaitu melalui penggantian satu ion fosfat oleh dua ion hidroksil permukaan (atau molukel air) dari oksida besi. Kemudian dua atom oksigen dari ion fosfat tersebut akan berkoordinasi dengan masing-masing ion Fe^{3+} yang menghasilkan kompleks permukaan binuklear dengan model jerapannya adalah: $\text{Fe-O-P}(\text{O}_2)\text{-O-Fe}$ (Parfitt *et al.* 1975). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kehadiran ligan sitrat pada konsentrasi yang rendah (rasio ligan/ $\text{Fe}(\text{II})$ 0,001) dalam larutan akan menurunkan secara nyata kecepatan adsorpsi P, sehingga memperbaiki kristalisasi lepidokrosite dan merubah sifat permukaan oksida Fe, sedangkan kehadiran sitrat pada konsentrasi yang tinggi (rasio ligan/ $\text{Fe}(\text{II})$ 0,1) akan meningkatkan kecepatan adsorpsi P (Liu 1999).

Ligan organik tersebut merupakan asam organik yang memiliki berat molukel rendah di dalam tanah konsentrasinya berkisar dari 10^{-5} sampai 10^{-3}M . Kehadiran ligan akan menghambat laju oksidasi besi melalui pembentukan kompleks $\text{Fe}(\text{II})$ -ligan. Adapun urutan untuk ligan organik yang menghambat laju oksidasi besi meliputi: oksalat > asetat > tartrat > sitrat. Asam organik ini umumnya merupakan hasil dari proses dekomposisi bahan organik maupun metabolisme oleh mikroorganisme dan juga eksudat dari akar tanaman. Oksalat berperan dalam pembentukan lepidokrosite. Sedangkan tartrat dan sitrat menghambat proses kristalisasi besi oksida (Liu 1999).

Tingginya kelarutan besi merupakan salah satu permasalahan dalam pemanfaatan tanah sulfat masam untuk budidaya tanaman pangan khususnya padi sawah. Besi (Fe) dalam tanah sulfat yang sering menimbulkan masalah adalah bentuk *ferro* (Fe^{2+}) pada kondisi tergenang menyebabkan keracunan tanaman padi (Noor 2004). Pada kondisi kemasaman sedang FeOOH akan larut menjadi Fe^{2+} , sedangkan Fe^{3+} akan dominan pada kondisi sangat oksidatif dengan nilai potensial redoks $>400\text{ mV}$ dan $\text{pH} < 2$. Bentuk besi yang stabil adalah dalam bentuk Fe^{2+} . Tujuan dari penulisan paper ini adalah untuk menjelaskan peran dari ligan organik terhadap pembentukan besi di tanah sulfat masam.

KEBERADAAN BESI OKSIDA DI TANAH SULFAT MASAM

Tanah sulfat masam merupakan salah satu jenis tanah yang terdapat di lahan rawa dengan kandungan pirit yang tinggi. Pirit (FeS_2) adalah mineral berkrystal oktahedral dari senyawa besi-sulfida (FeS_2) yang terbentuk di dalam endapan marin kaya bahan organik, dalam lingkungan air laut/payau yang mengandung senyawa sulfat (SO_4) larut. Kandungan pirit pada lapisan atas (0-50 cm) di tanah sulfat masam cukup beragam dari 0,05-4,24%. Data kandungan pirit pada tanah rawa di Indonesia dan Vietnam disajikan pada Tabel 1.

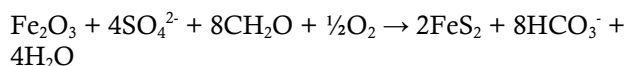
Pirit (FeS_2) terbentuk dari oksidasi parsial sulfida menjadi polisulfida atau unsur S yang diikuti dengan pembentukan FeS dari sulfida terlarut atau besi oksida (FeOOH , Fe_2O_3), atau mineral silikat mengandung unsur Fe. Reaksi keseluruhan pembentukan pirit, dari besi-oksida (Fe_2O_3) sebagai sumber Fe sebagai berikut:

Tabel 1. Kandungan pirit pada tanah rawa di Indonesia dan Vietnam

Table 1. Pyrite content on peat land in Indonesia and Vietnam

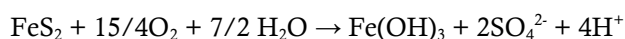
Tanah sulfat masam	Kandungan pirit		
	Variasi	Rata-rata	Simpangan baku
%.....		
Delta Pulau Petak, Indonesia			
• Tanah bagian atas teroksidasi (0-50 cm)	0,05-4,24	0,52 (rendah)	$\pm 0,94$
• Lapisan bawah (50-100 cm)	0,07-6,95	1,89 (sedang)	$\pm 2,60$
• Tanah bawah tereduksi (100-150 cm)	0,30-6,11	2,61 (tinggi)	$\pm 1,89$
• Lapisan tanah tereduksi (150-200 cm)	2,11-6,00	3,54 (tinggi)	$\pm 2,14$
Vietnam			
• Tanah bagian atas teroksidasi (0-50 cm)	0,03-3,50	0,87 (rendah)	$\pm 1,13$
• Lapisan bawah (50-100 cm)	0,09-6,00	2,45 (sedang)	$\pm 2,27$
• Tanah bawah tereduksi (100-150 cm)	0,10-1,24	0,60 (tinggi)	$\pm 0,43$
• Lapisan tanah tereduksi (150-200 cm)	0,14-1,12	0,71 (tinggi)	$\pm 0,37$

Sumber: Subagyo (2006)



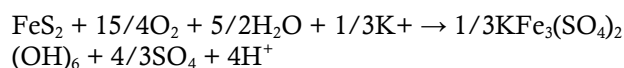
Oksida besi + sulfat + bahan organik → PIRIT + karbonat

Permasalahan di tanah sulfat masam muncul ketika pirit teroksidasi akibat tereksposnya pirit karena kekeringan yang panjang maupun setelah dilakukan drainase atau pembuatan saluran. Oksidasi pirit akan menghasilkan asam sulfat yang menyebabkan pemasaman tanah karena setiap satu mol pirit akan menghasilkan empat molukel asam sulfat. Reaksi oksidasi pirit sebagai berikut:



PIRIT + oksigen → besi-III (koloidal) + asam sulfat

Hasil reaksi oksidasi pirit adalah dihasilkannya besi-III koloidal ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Sebagian besar dari besi-III koloidal yang terbentuk, pada akhirnya mengkristal menjadi oksida besi (goetit) yang berwarna coklat kemerahan, berupa karatan, selaput atau nodul-nodul dalam tanah dan dinding-dinding saluran drainase (Dent 1986; Breemen and Buurman 2002; Subagyo 2006). Tetapi pada kondisi oksidasi yang sangat kuat karena terangkatnya bahan endapan marin ke permukaan akan menghasilkan mineral jarosit, yang nampak sebagai karatan-karatan berwarna kuning jerami, yang juga sangat masam. Jarosit stabil dalam kondisi teroksidasi (potensial redoks > 400-500 mV) pada lingkungan masam (pH 2-4). Reaksi oksidasi pirit menghasilkan mineral jarosit digambarkan pada reaksi di bawah ini:

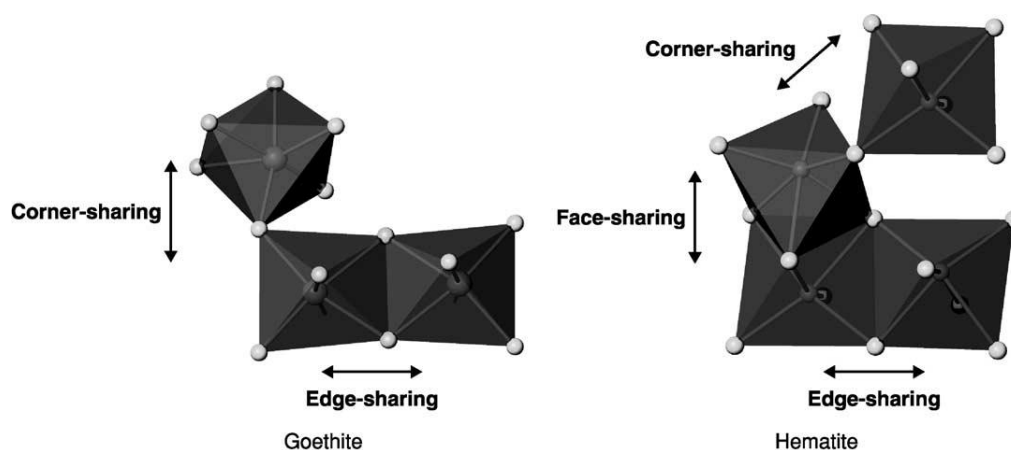


PIRIT+ oksigen → Mineral jarosit

Pada tanah sulfat masam baik goetit maupun jarosit terdapat dalam mineral deposit. Berdasarkan hasil penelitian Stahl *et al.* (1993) bahwa pembentukan goetit lebih cepat dibandingkan jarosit karena goetit dapat terbentuk oleh hidrolisis Fe^{3+} atau proses hidrolisis yang diikuti dengan proses dehidrasi, sedangkan jarosit terbentuk dari banyak jenis ion (seperti: SO_4^{2-} , K^+ , Fe^{3+} , OH^-) yang diperlukan untuk membentuk mineral tersebut. Mineral jarosit mengalami perubahan bentuk menjadi oksida melalui proses hidrolisis (Stahl *et al.* 1993). Brady *et al.* (1986) mengatakan bahwa penjumlahan selama kurang lebih 30 hari dapat menyebabkan perubahan bentuk dari mineral jarosit. Bentuk dasar dari besi oksida berupa goetit dan hematit disajikan pada Gambar 1.

Perubahan potensial redoks dan pH tanah mempengaruhi terhadap bentuk Fe yang aktif di larutan tanah. Berdasarkan penelitian Brown (1971) dalam Stahl *et al.* (1993) bahwa pada pH rendah dan oksidasi berada pada kondisi moderat dengan aktivitas SO_4 yang tinggi akan menghasilkan endapan jarosit, hal tersebut dapat diprediksi dengan menggunakan diagram stabilitas Fe akibat pengaruh Eh dan pH ditunjukkan oleh Bohn (2003) pada Gambar 2.

Gambar 2 merupakan diagram stabilitas yang menunjukkan bentuk/spesies dominan dari besi yang stabil pada kondisi potensial redoks dan pH yang spesifik. Pengendapan besi ditentukan oleh kisaran nilai pH dan potensial redoks. Potensial redoks akan menentukan besi mengalami oksidasi atau reduksi.

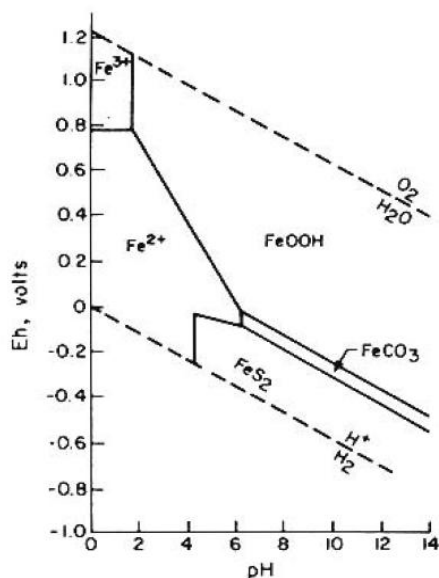


Sumber: Scheinost *et al.* (2005)

Gambar 1. Bentuk dasar oksida besi goetit dan hematit

Figure 1. Fe oxide base format of goetite and hematite

Diagram di atas menunjukkan bahwa pada kondisi kemasaman sedang, FeOOH akan larut menjadi Fe^{2+} . Sedangkan Fe^{3+} akan dominan pada kondisi sangat oksidatif dengan nilai potensial redoks >400 mV dan $\text{pH} < 2$. Bentuk besi yang stabil adalah dalam bentuk Fe^{2+} . Kemudian siderit (FeCO_3) terbentuk pada kondisi reduksi sedang dan $\text{pH} > 7$. Menurut Kirk (2004), bahwa besi akan stabil pada kondisi yang sangat reduktif.



Sumber: Bohn (2003)

Gambar 2. Diagram stabilitas bentuk Fe pada beberapa nilai Eh dan pH

Figure 2. Diagram of Fe form stability on various Eh and pH value

PERAN LIGAN ORGANIK TERHADAP PEMBENTUKAN OKSIDA Fe

Ligan organik merupakan anion dari asam organik. Ligan organik meliputi: asam sitrat, oksalat, asetat, tartrat, laktat, dan humat serta fulvat. Kehadiran ligan menghambat kecepatan oksidasi Fe(II) dengan konstanta kecepatan: oksalat $>$ asetat $>$ tartarate $>$ sitrat. Sifat permukaan dari oksida Fe meliputi luas permukaan, porositas permukaan, muatan permukaan, dan permukaan geometri. Permukaan oksida Fe merupakan wilayah interaksi oksida Fe dengan larutan tanah dan dengan fase padat lainnya, tanaman akar, dan biota tanah (Schwertmann and Taylor 1989). Asam

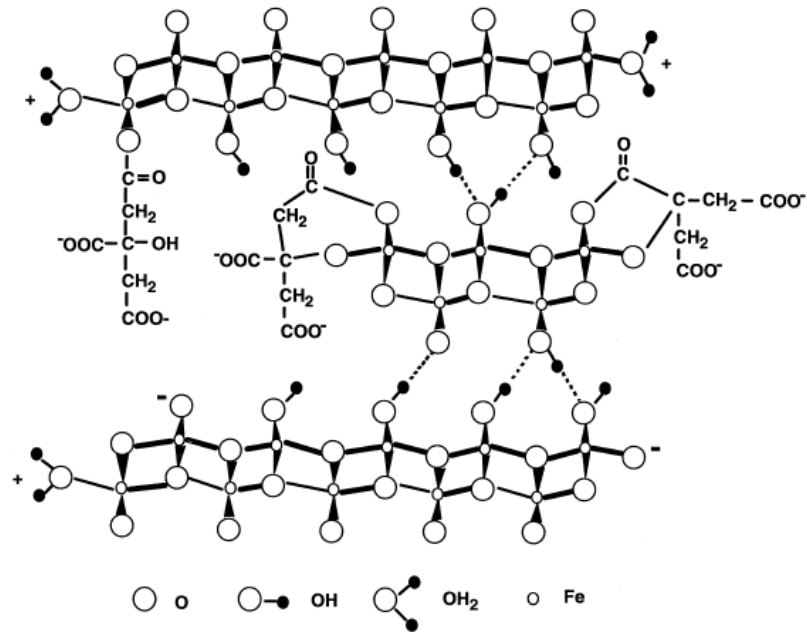
sitrat merupakan salah satu ligan organik yang umum di lingkungan alam terutama daerah rhizosphere tanah yang konsentrasinya berkisar dari 105-103 M. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kehadiran ligan sitrat selama proses terbentuknya oksida Fe nyata mempengaruhi terhadap sifat struktural dan permukaan pembentukan oksida Fe. Hasil penelitian Liu and Huang (2003) menunjukkan bahwa kehadiran ligan sitrat mempengaruhi terhadap sifat permukaan oksida Fe (Gambar 3).

Keberadaan asam organik yang merupakan ligan organik akan memberikan dampak terhadap pembentukan goetit dan hematit dari ferrihidrite. Pembentukan hematit akan lebih tinggi dibandingkan goetit pada konsentrasi asam organik yang rendah dalam tanah dan pada konsentrasi asam organik yang tinggi kristalisasi besi oksida akan terhambat (Cornell and Schwertmann 1979). Pembentukan besi oksida hematit dan goetit dapat diketahui dari rasio hematit/goetit yang dipengaruhi oleh kehadiran asam organik dan menurun berdasarkan jenis asam organik dengan urutan:

Asam L-tartrat $>$ sitrit $>$ mesotartrat $>$ laktat

Hasil penelitian menunjukkan bahwa anion dari asam organik sederhana maupun asam fulvat dari tanah sangat mempengaruhi terhadap kecepatan kristalisasi dan komposisi produk akhir besi oksida berupa rasio goetit/hematit. Konsentrasi asam organik sebesar 10-5 M akan mengakibatkan kristalisasi oksida Fe yang terjadi pada pH 9 dimana hematit lebih banyak berubah menjadi goetit karena keberadaan empat hidroksi asam karboksilat (Cornell and Schwertmann 1979) (Gambar 4a). Pembentukan hematit akan semakin tinggi apabila konsentrasi asam meningkat sehingga terjadi penurunan pH yang ditunjukkan oleh asam laktat (Gambar 4b).

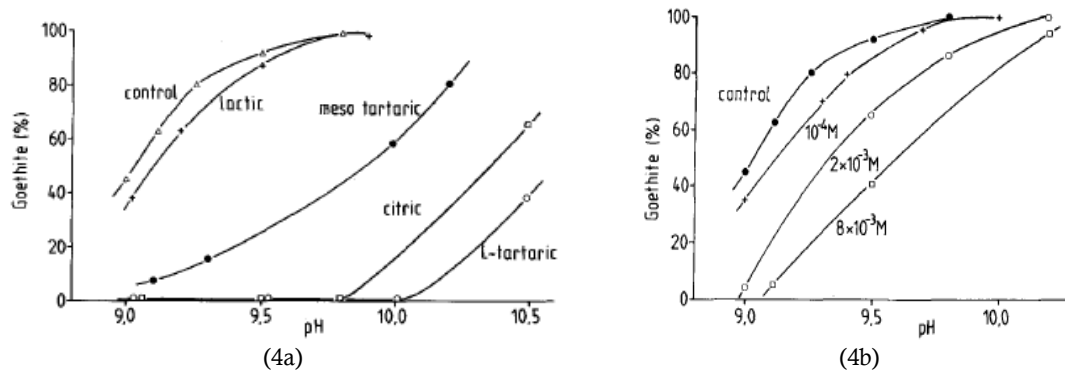
Kondisi lingkungan yang asam akan mendorong pembentukan hematit seperti terlihat pada Gambar 5. Keseluruhan tingkat kristalisasi pada kedua sistem tersebut terlihat sama, namun dalam kontrol terlihat bahwa dengan kehadiran asam L-tartrat bahwa 45% kristal adalah goetit dan 55% adalah hematit, sehingga pembentukan hematit dipercepat dengan keberadaan asam L-tartrat dan asam suksinat, malonat, oksalat dan malat (Cornell and Schwertmann 1979).



Sumber: Liu dan Huang (2003)

Gambar 3. Sifat permukaan oksida Fe dengan kehadiran sitrat

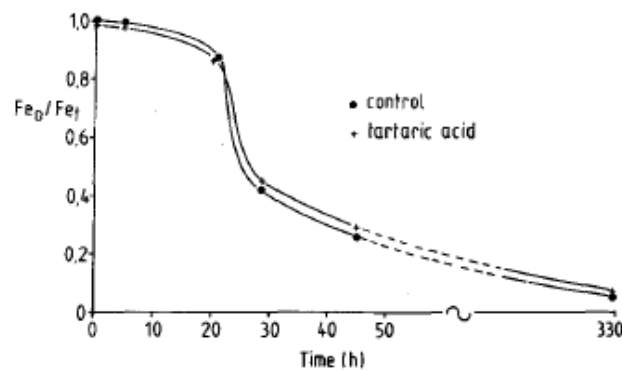
Figure 3. Properties of Fe oxide surface with citrate presence



Sumber: Cornell and Schwertmann (1979)

Gambar 4. Hubungan antara pembentukan oksida Fe dengan keberadaan ligan organik

Figure 4. Relationship between Fe oxide form and the organic ligand presence



Sumber: Cornell dan Schwertmann (1979)

Gambar 5. Perubahan Fe₀/Fe_I terhadap waktu transformasi ferrihidrite menjadi goetit dan hematit pada pH 8,3 dan 70°C dengan kehadiran 5 x 10⁻⁴ M asam L-tartrat

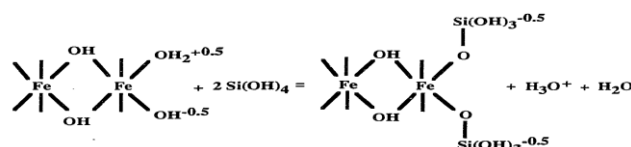
Figure 5. The change of Fe₀/Fe_I concerning the transformation time of ferrihydrite into goethite and hematite on pH 8.3 and 70°C with the presence of 5 x 10⁻⁴ M of L-tartrate acid

Kehadiran ligan sitrat dengan berbagai rasio ligan/Fe(II) menghasilkan bentuk oksida besi yang bermacam-macam. Dimana semakin tinggi rasio ligan/Fe(II) maka akan semakin rendah tingkat kekrystalan oksida besi yang terbentuk. Hal tersebut terlihat pada Gambar 6, dimana semakin tinggi rasio ligan organik maka tingkat kristalisasi oksida besi yang terbentuk semakin rendah. Sitrat, malat, dan oksalat memiliki afinitas tinggi terhadap unsur Fe. Ligan organik membentuk kompleks organo mineral dengan Al-OH atau Fe-OH yang mengendap (Violante *et al.* 2010). Ligan organik (sitrat, malat, oksalat, dan fumarat) berkompetisi kuat dengan fosfat untuk menduduki loka jerapan membentuk ikatan kompleks inner-sphere. Selain itu ligan organik juga mampu mengkelat (Al, Fe, Ca) agen pengikat fosfat yang mengendap.

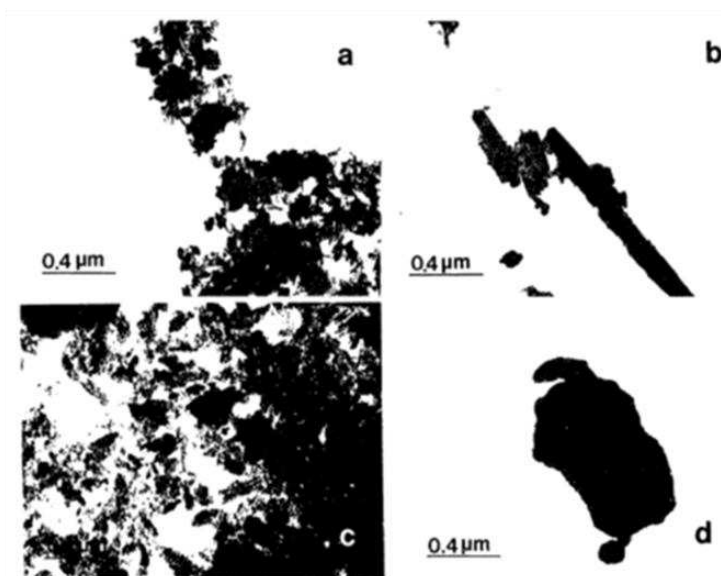
Sifat Permukaan Oksida Fe

Permukaan hidroksilat atau hidrat dari oksida Fe yang bermuatan positif atau negatif menggambarkan kemampuan adsorpsi atau desorpsi H⁺ yang tergantung dari lingkungan ionik. Nilai *Point Zero Salt Effect* (PZSE) pada pembentukan oksida Fe dipengaruhi oleh kehadiran ligan yang terpilih. Hal tersebut terlihat bahwa nilai PZSE menurun dengan peningkatan rasio ligan/Fe(II) dari 0-0,1 yang dihubungkan dengan meningkatnya presipitasi dari anion sitrat (Liu 1999).

Pengendapan ligan menurunkan PZSE dari pembentukan oksida Fe melalui dua mekanisme yaitu: mekanisme pertama melibatkan penggantian beberapa gugus -OH₂ + 0,5 pada permukaan oksida oleh ligan dan muatan positif di permukaan. Contohnya reaksi antara asam silisilat dan oksida Fe mengikuti reaksi di bawah ini (Jackson 1965 dalam Liu 1999):



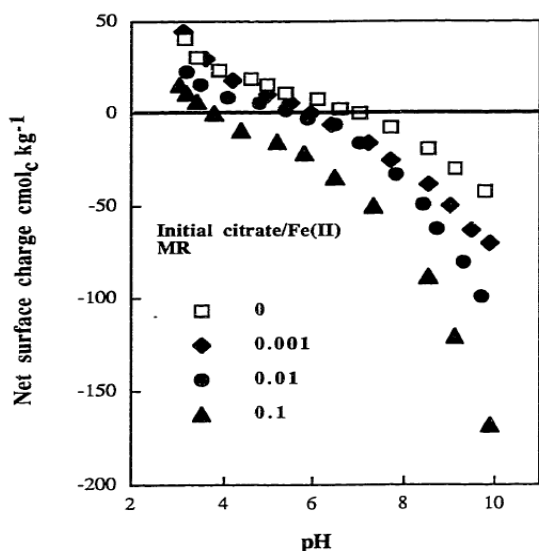
Mekanisme kedua melibatkan disosiasi proton dari presipitasi ligan. Logaritma dari konstanta disosiasi (pKa) pada umumnya ligan dalam larutan pH < 6,0. Namun pH 6,0 oksida Fe mengalami sintesis karena ligan akan berpresipitasi dengan oksida Fe yang melepaskan proton dan membawa muatan negatif yang selalu menurunkan PZSE oksida Fe. Contohnya gugus COO⁻ dari ligan sitrat akan terekspose ke permukaan membawa muatan negatif yang akan mengadsorpsi metal oksida walaupun nilai pKa < 6,0 (Liu 1999). Total presipitasi ligan sitrat dengan Fe akan meningkat dengan peningkatan rasio ligan/Fe(II) yang dihubungkan dengan menurunnya PZSE dan meningkatnya muatan negatif pada oksida Fe.



Sumber: Liu (1999)

Gambar 6. TEM oksida besi yang terbentuk pada pH 6,0 dengan berbagai rasio ligan sitrat/Fe(II) (a) 0 M, (b) 0,001 M, (c) 0,01 M, (d) 0,1 M

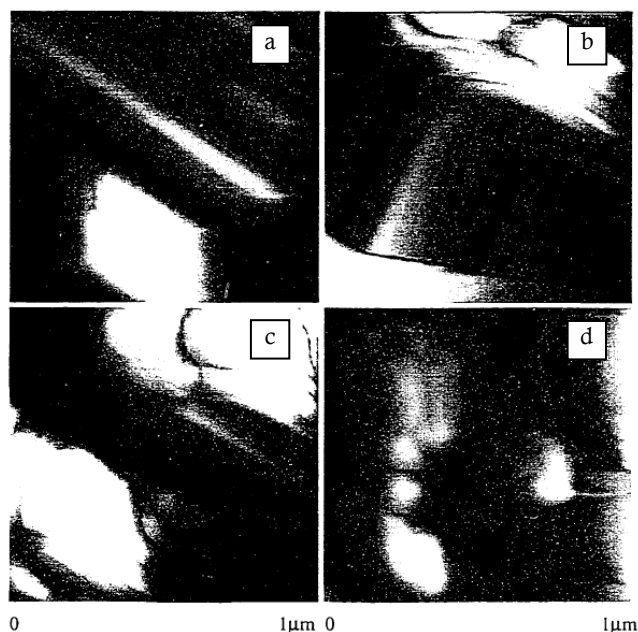
Figure 6. TEM of Fe oxide which was formed at pH 6.0 with various ratio of citrate ligan/Fe(II) (a) 0 M, (b) 0,001 M, (c) 0,01 M, (d) 0,1 M



Sumber: Liu (1999)

Gambar 7. Muatan permukaan dari oksida Fe yang terbentuk dari berbagai rasio sitrat/Fe (II) dalam Larutan 0,1 M NaCl

Figure 7. Surface content of Fe oxide formed with various citrate ratio/Fe(II) dalam Larutan 0,1 M NaCl



Sumber: Liu (1999)

Gambar 8. Atomic force microscopy (AFM) oksida Fe yang terbentuk dari berbagai rasio sitrat/Fe (II) (a) 0 M, (b) 0,001 M, (c) 0,01 M, (d) 0,1 M. Topografi permukaan diindikasikan warna putih (highest points) menjadi hitam (lowest points)

Figure 8. AFM of Fe oxide formed by various citrate ratio/Fe(II) (a) 0 M, (b) 0,001 M, (c) 0,01 M, (d) 0,1 M. Surface topography indicated by white color (highest points) becomes black (lowest points)

Gambar 8 menunjukkan perubahan morfologi dari oksida besi yang terbentuk dengan peningkatan rasio ligan sitrat/Fe(II). Pada konsentrasi rasio ligan sitrat/Fe(II) 0 M (Gambar 8a) akan terbentuk kristal dengan bentuk *cubic* dan *acicular*. Sedangkan pada rasio ligan 0,001 M (8b) akan terbentuk kristal dengan bentuk *lath-shaped*. Sedangkan pada rasio ligan/Fe(II) yang terbentuk adalah kristal dengan bentuk *lath-shaped* dengan ukuran yang kecil (8c). Semakin tinggi rasio ligan/Fe(II) yakni 0,1 M maka bentuk dari oksida besi akan berbentuk *irregular shaped* (8d) karena tingkat kristalisasi yang semakin rendah.

Adsorpsi P oleh Oksida Fe

Berbagai jenis oksida Fe memiliki wilayah permukaan yang besar dan gugus fungsional yang reaktif. Kompleks permukaan tidak hanya menghasilkan retensi hara tetapi selalu merubah sifat redoks dari fase besi (Stumm *et al.* 1992 dalam Theresa 2002). Luas permukaan dan reaktivitas dari oksida Fe variasinya sangat besar tergantung dari kristalisasi dan porositasnya. Porositas dari oksida Fe ini dapat menyebabkan kerusakan struktur, agregasi atau dehidroksilasi yang berkontribusi ke wilayah permukaan internal oksida Fe. Umumnya kisaran wilayah permukaan oksida Fe adalah: goetit 8-80 m² g⁻¹, lepidokrosit 15-100 m² g⁻¹, ferrihidrit 100-400 m² g⁻¹, hematit 2-90 m² g⁻¹, and magnetit 4-100 m² g⁻¹ (Cornell and Schwertmann 1996; Theresa 2002).

Keberadaan ligan organik dalam tanah tidak boleh diabaikan ketika dinamika P menjadi perhatian. Tanaman selalu respon terhadap defisiensi P akibat pelepasan dari ligan organik melalui: pelarutan dari mineral fosfat dan peningkatan adsorpsi P akibat terganggunya kristalisasi oksida Fe. Sitrat merupakan penyebab dari desorpsi P pada pH < 7 dan pengaruh yang besar pada pH 4,5-5,0.

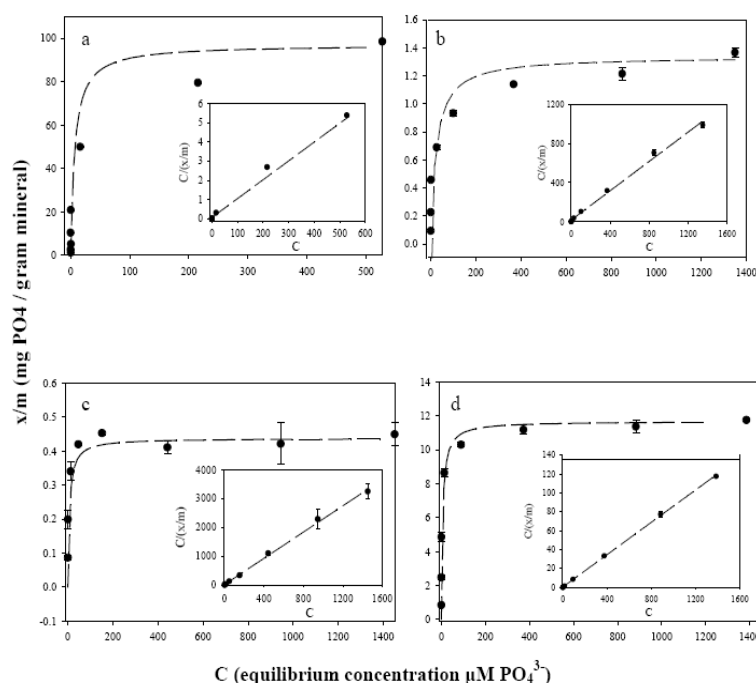
Mekanisme adsorpsi P oksida besi melalui dua cara yakni: (1) melalui reaksi PO₄³⁻ dan H⁺ di permukaan oksida Fe sehingga membentuk Kompleks Permukaan Outsphere (XOH²⁺-HPO₄²⁻); (2) melalui proses pertukaran ligan yakni dengan masuknya phosphate ke dalam lapisan sehingga menggantikan ligan OH dan membentuk kompleks permukaan Innersphere (XH₂PO₄). Pada tanah sulfat masam penggenangan akan meningkatkan adsorpsi P dalam tanah. Hasil penelitian Theresa (2002) menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi P meningkat akibat penggenangan. Pada kondisi reduktif besi ferro yang akan dihasilkan. Besi ferro ini memiliki luas permukaan yang besar dibandingkan kristal oksida, sehingga adsorpsi P meningkat. Luas permukaan dan kristalisasi

merupakan indikator terbaik terhadap kapasitas retensi P (Strauss *et al.* 1997; Colombo *et al.* 1994; Enyard 1993; Borggaard 1983; McLaughlin *et al.* 1981; dalam Theresa 2002). Adsorpsi P oleh oksida Fe digambarkan oleh Langmuir dan Freundlich Isoterm. Hasil penelitian Colombo *et al.* (1994) dalam Theresa (2002) menunjukkan bahwa adsorpsi P pada hematit berkisar dari 0,31 sampai 2,27 μmol s yang digambarkan dengan Freundlich isotherm. Sedangkan adsorpsi P pada goetit sangat besar ditentukan oleh kristalisasi. Kristal goetit dengan wilayah permukaan 18 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ memiliki kapasitas serapan sebesar 2,5 μmol s P m^{-2} (Strauss *et al.* 1997 dalam Theresa 2002). Konsentrasi P yang tersisa dalam larutan akan menurun terhadap waktu untuk semua sistem P-Fe oksida (Gambar 9).

Mekanisme adsorpsi P didasarkan pada reaksi pertukaran ligan yang mana satu demi satu hidroksil kordinat atau molukel air akan digantikan oleh satu anion fosfat yang dihasilkan dalam formasi bidentat, kompleks binuklear (Reddy *et al.* 1999; Parfitt and Russell 1977; Parfitt *et al.* 1975). Berdasarkan

pengamatan Parfitt *et al.* (1975) bahwa dua atom oksigen fosfat akan berkoordinasi dengan masing-masing ion Fe^{3+} yang berbeda, sehingga akan dihasilkan kompleks permukaan binuklear dengan tipe $\text{Fe-O-P(O)}_2\text{-O-Fe}$. Hasil penelitian Theresa (2002) menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi P berkisar dari 4,73 sampai 10,37 $\mu\text{mol PO}_4 \text{g}^{-1}$ mineral (Tabel 2). Pada tabel terlihat bahwa semakin rendah tingkat kristalisasi besi oksida maka akan semakin besar fosfat yang terjerap. Hal ini terlihat pada tabel di bawah ini bahwa ferrihidrit mampu mengadsorpsi P sebesar 1037,55 $\mu\text{mol PO}_4 \text{g}^{-1}$ mineral dibandingkan goetit yang hanya mampu adsorpsi fosfat sebesar 4,73 $\mu\text{mol PO}_4 \text{g}^{-1}$ mineral.

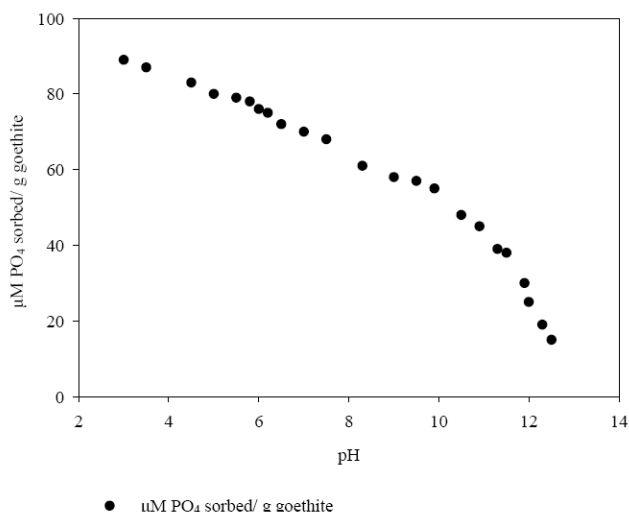
Pada umumnya adsorpsi fosfat akan menurun dengan peningkatan pH tanah. Pada goetit-berlapis pasir dan ferrihidrit besarnya P yang teradsorpsi akan menurun seiring dengan peningkatan pH tanah. Hal ini terlihat pada Gambar 10 dan 11.



Sumber: Theresa (2002)

Gambar 9. Adsorpsi isoterm P oleh oksida besi ferri yang digambarkan dengan persamaan Langmuir (a) ferrihidrite ($R^2=0,99$) (b) ferrihidrite-coated sand ($R^2=0,99$), (c) goetit-berlapis pasir ($R^2=0,99$) dan (d) lepidokrosite ($R^2=0,99$)

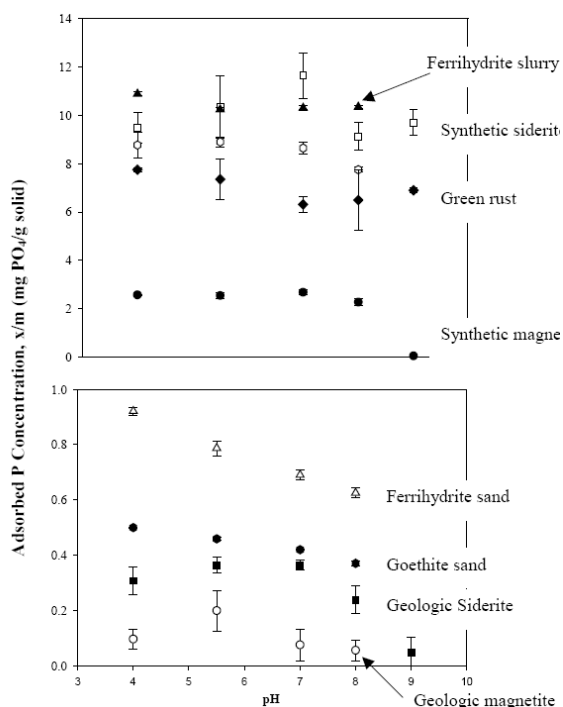
Figure 9. P isotherm adsorption by Ferri oxide, describe with Langmuir equation (a) ferrihydrite ($R^2=0,99$) (b) ferrihydrite-coated sand ($R^2=0,99$), (c) sand layer goetit ($R^2=0,99$) and (d) lepidokrosite ($R^2=0,99$)



Sumber: Theresa (2002)

Gambar 10. Hubungan pH dengan serapan P pada goetit

Figure 10. Relationship between pH and P adsorption on goethite



Sumber: Theresa (2002)

Gambar 11. Pengaruh pH terhadap serapan P pada berbagai jenis besi oksida

Figure 11. Effect of pH to the P adsorption on various Fe oxides

Tabel 2. Adsorpsi fosfat oleh mineral adsorban ($\mu\text{mol PO}_4 \text{ g}^{-1} \text{ mineral}$)

Table 2. Phosphate adsorption by adsorban minerals ($\mu\text{mol PO}_4 \text{ g}^{-1} \text{ mineral}$)

Mineral	Maximum observed adsorption $\mu\text{mol g}^{-1}$	SD
Goethite coated sand	4,73	0,36
Natural magnetite	13,61	4,20
Ferrihydrite coated sand	14,39	0,38
Natural siderite	26,97	2,15
Synthetic magnetite	34,56	3,98
Lepidocrocite	123,82	0,52
Sulfate green rust	878,67	131,84
Synthetic siderite	957,53	21,46
Ferrihydrite	1037,55	1,07

Sumber: Theresa (2002)

KESIMPULAN

1. Keberadaan ligan organik akan berpengaruh terhadap tingkat kristalisasi pada pembentukan oksida Fe yang akan berdampak terhadap kapasitas retensi P dalam tanah. Semakin tinggi rasio ligan/Fe(II) maka kristalisasi besi oksida akan terhambat.
2. Muatan permukaan negatif dari besi oksida akan meningkat karena peningkatan molaritas rasio ligan/Fe(II). Sifat kimia permukaan dari besi oksida mengikuti konstanta stabilitas dari kompleks Fe-ligan yakni: Asam silisic > sitrat > tartarat > oksalat > sulfat > karbonat.
3. Lepidocrocite merupakan salah satu bentuk oksida Fe dan terbentuk dengan kisaran rasio ligan/Fe(II) yang optimum melalui proses katalisis.

DAFTAR PUSTAKA

- A. Violante¹, V. Cozzolino, L. Perelomov, A.G. Caporale, and M. Pigna. 2010. Mobility and bioavailability of heavy metal and metalloids in the soil Environments. J. Soil. Sci. Plant Nutr. 10(3):268-292.
- Bohn, H.L., B.L. McNeal, and G.A. O'Connor. 2003. Soil Chemistry. 3rd Edition. John Wiley and Sons. New York, USA.
- Breemen, V. and P. Buurman. 2002. Soil Formation. Second Edition. Kluwer Academic Publishers. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.
- Cornell, R.M and Schwertmann. 1996. The Iron Oxides. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Cornell and Schwertmann. 1979. Influence of Organic Anions on the Crystallization of Ferrihydrit. Clays and Clay Minerals 27(6):402-410.
- Dent. 1986. Acid Sulphate Soils. A Baseline for Research and Development Publication 39. ILRI. Wageningen, Nederland.

- Essington, M.E. 2004. Soil and Water Chemistry; An integrative approach. CRC. Press. Boca Raton, Florida, USA.
- Fischer, W.R. and U. Schwertmann. 1975. The formation of hematite from amorphous iron(III) hydroxide: Clays & Clay Minerals 23:33-37.
- Kirk, G. 2004. The Biogeochemistry of Submerged Soils. John Wiley and Sons Ltd. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England.
- Liu, C. 1999. Surface Chemistry of Iron Oxide Mineral Formed in Different Ionic Environment. A. Dissertation. Departement of Soil Science, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada.
- Liu, C. and Huang. 2003. Kinetics of lead adsorption by iron oxide formed under the influence of citrate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(5):1045–1054.
- Parfitt, R.L., Roger J. Atkinson, and Roger S.T.C. Smart. 1975. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Science Society America. Proc.* Vol. 39.
- Parfitt, R.L. and J.D. Russell. 1977. Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite. *J. Soil Sci.* 28:297-305.
- Reddy, K.R., R.H. Kadlec, E. Flaig, and P.M. Gale. 1999. Phosphorus retention in streams and wetlands-a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 29:86-146.
- Subagyo, H. 2006. Klasifikasi dan penyebaran lahan rawa. Hlm 1-23. *Dalam Karakteristik dan Pengelolaan Lahan Rawa*. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Sumberdaya Lahan Pertanian. Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian. Departemen Pertanian.
- Stahl, R.S, D.S. Fanning, and B.R. James. 1993. Goethite and jarosite precipitation from ferrous sulfate solution. *Soil Science Society American Journal*. Vol. 57. January-February.
- Schwertmann, U. and R.M. Taylor. 1989. Iron oxides. Pp. 379-438. *In Minerals in Soil Environments*, 2nd ed. (ed. J.B. Dixon and S.B. Weed). SSSA Book Series No. 1. SSSA, Madison, Wis.
- Theresa, M. Barber. 2002. Fosfat adsorption by mixed and reduced iron phases in static and dynamic system. Thesis Submitted to the Departement of Geology of Stanford University.